日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年10月 1日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-343835

[ST. 10/C]:

[JP2003-343835]

出 願 人
Applicant(s):

本田技研工業株式会社日本ケミコン株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月26日

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 H102339302

【提出日】平成15年10月 1日【あて先】特許庁長官 殿【国際特許分類】H01G 9/058

明末4年17月 類】 - 1101G - 9/036 H01G - 9/016

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 小山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 岩井田 学

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 村上 顕一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会

社内

【氏名】 吉田 光一

【発明者】

《住所又は居所》 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会

社内

【氏名】 齊藤 弘幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

『氏名又は名称』 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067356

【弁理士】

【氏名又は名称】 下田 容一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100094020

【弁理士】

【氏名又は名称】 田宮 寛祉

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-348951 【出願日】 平成14年11月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004466 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 9723773

 【包括委任状番号】
 0011844

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一対の集電箔に各々活性炭を主体とした電極物質を貼り付けることで正極電極及び負極電極を造り、これらの正負極電極間にセパレータを介在させると共に電解液を介在させ、前記一対の集電箔を通じて充電及び放電を行うことのできる電気二重層コンデンサにおいて

電極物質を貼り付ける段階での前記集電箔は、以下の条件を満足するものを用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

- ・集電箔は、Cu、Ni、Zn、Sn、Fe の少なくとも 1 種を含み、アルミニウムが 99.8%以下の普通純度のアルミニウム箔を素材として、これにエッチング処理を施してあること。
- ・電極物質を貼り付ける直前に計測したCu、Ni、Zn、Snの含有量が、いずれも10ppm以下であること。
 - ・電極物質を貼り付ける直前に計測したFeの含有量が、300ppm以下であること

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層コンデンサ

【技術分野】

[0001]

本発明は電気二重層コンデンサに用いる集電箔に関する。

【背景技術】

[00002]

従来、電気二重層コンデンサに相当する電気二重層キャパシタ、特にそれの集電箔(アルミニウム箔)のアルミニウム純度に注目した発明が知られている(例えば、特許文献 1。)。

【特許文献1】特開2001-176757公報(第2頁)

[0003]

特許文献1の請求項1第4行~第5行に「・・・前記アルミニウム箔の純度が、99.9%以上であり・・・」と記載され、同請求項2第1行~第2行に「前記アルミニウム箔は、銅の含有量が150ppm以下である・・・」と記載されている。

[0004]

周知の通り、アルミニウムの製造では、ボーキサイトを出発原料とし、先ずアルミナを造り、このアルミナを電解炉により普通純度(アルミニウム純度90.0~99.85)のアルミニウム地金に精錬する。

されに必要なら三相電解法や偏析法により、普通純度地金を高純度(アルミニウム純度 99.9%以上)に二次精錬する。

[0005]

特許文献1でのアルミニウム箔は99.99%であるから高純度アルミニウムである。 純度を上げるには精錬を繰り返すため、高純度であればあるほど製造コストが嵩む。その ため、普通純度アルミニウムに比べ高純度アルミニウムは高価になる。

電気二重層コンデンサの主要部材であるアルミニウム箔が高価であれば、電気二重層コンデンサは必然的に高価になる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

$[0\ 0\ 0\ 6\]$

本発明は、電気二重層コンデンサにおいて、材料費を低減することができる技術を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

$[0\ 0\ 0\ 7\]$

本発明者らは、電気二重層コンデンサの価格を下げるべく研究を進めるなかで、今まで常識とされてきた高純度アルミニウム箔を見直すことにした。多数の試作と評価を重ねた結果、Cuなどアルミニウム以外の合金の含有量を管理することにより、普通純度のアルミニウム箔が使用可能であることを見出した。

[0008]

すなわち、請求項1は、一対の集電箔に各々活性炭を主体とした電極物質を貼り付けることで正極電極及び負極電極を造り、これらの正負極電極間にセパレータを介在させると共に電解液を介在させ、前記一対の集電箔を通じて充電及び放電を行うことのできる電気 二重層コンデンサにおいて、

電極物質を貼り付ける段階での前記集電箔は、以下の条件を満足するものを用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

- ・集電箔は、Cu、Ni、Zn、Sn、Feの少なくとも1種を含み、アルミニウムが99.8%以下の普通純度のアルミニウム箔を素材として、これにエッチング処理を施してあること。
- ・電極物質を貼り付ける直前に計測したCu、Ni、Zn、Snの含有量が、いずれも 10ppm以下であること。

・電極物質を貼り付ける直前に計測したFeの含有量が、300ppm以下であること

[0009]

Cu、Ni、Zn、Snの含有量がいずれも10ppm以下であり、Feの含有量が300ppm以下であれば、99.8%以下の普通純度のアルミニウム箔の使用が可能となる。

[0010]

普通純度のアルミニウム箔が使用できれば、電気二重層コンデンサの材料費を下げることができる。あわせて、高純度化するために三相電解法では莫大な電気エネルギーを消費するが、請求項1によればそれが不要となり、貴重な地球エネルギー資源の節約を達成することができる。

【発明の効果】

$[0\ 0\ 1\ 1]$

請求項1によれば、Cu、Ni、Zn、Snの含有量がいずれも10ppm以下であり、Feの含有量が300ppm以下であれば、99.8%以下の普通純度のアルミニウム箔の使用が可能となる。

[0012]

普通純度のアルミニウム箔が使用できれば、電気二重層コンデンサの材料費を下げることができる。あわせて、高純度化するために三相電解法では莫大な電気エネルギーを消費するが、請求項1によればそれが不要となり、貴重な地球エネルギー資源の節約を達成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

発明を実施するための最良の形態を添付図に基づいて以下に説明する。

図1は本発明に係る電気二重層コンデンサの斜視図であり、電気二重層コンデンサ10は、帯状の正極電極11と帯状の負極電極12とをセパレータ13を介して積層し、密に巻き、容器14に収納してなる円筒型電気二重層コンデンサである。

15は封止板、16は正極端子、17は負極端子、18は電解液を注入するための注液口である。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

図2は電気二重層コンデンサの断面拡大図であり、正極電極11は、アルミニウム箔などの集電箔21と、この集電箔21にシート状に貼り付けた活性炭素を主体とした電極物質22とからなる。負極電極12も、アルミニウム箔などの集電箔21と、この集電箔21にシート状に貼り付けた活性炭素を主体とした電極物質22とからなる。なお、集電箔21、21の裏面にも電極物質22、22を貼り付けるが、説明を簡単にするために図示を省略した。

[0015]

そして、電極物質22、22に適量の電解液を含浸させる。

正極端子16と負極端子17に直流を印加すると、電極物質22、22内部及び集電箔21、21の表面に正負イオンが吸着し、一方は正極、他方は負極を形成する。放電時においては、この吸着イオンが脱着することに伴う電子の移動により正・負極端子16、17を通じて電流を取出すことができる。

[0016]

図3は本発明に係る電気二重層コンデンサの製造フロー、特に集電箔の製造を詳しく説明するフロー図である。ST××はステップ番号を示す。

ST01:集電箔として、普通純度のアルミニウム箔を準備する。このアルミニウム箔の表面は実質的に平坦である。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

ST02:前記アルミニウム箔を、塩酸を含むエッチング液中でエッチングを施す。このエッチングにより、箔の表面に微細な粗面が形成される。微細な粗面は後に貼り付ける

電極物質を繋ぎ止めるくさびとなる。

[0018]

粗面の形成が終了したら、箔を中和処理し、所定の洗浄する。所定の洗浄とは残留塩素 濃度が管理基準 $(1.0\,\mathrm{m\,g/m^2}\,\mathrm{Ur})$ を満足する程度に実施することを意味する。これにより、過剰な洗浄作業を行わぬ様にする。

[0019]

ST03:箔の成分を分析する。具体的には箔から1g分の箔を切り取り、この箔片をリン酸にて完全に溶解させ、この溶解液を誘導プラズマ発光分光分析装置(例えばセイコー電子工業性SPS-4000)により定量成分分析を行う。

[0020]

ST04:Cu、Ni、Zn、Snの含有量がいずれも10ppm以下であるか否かを調べる。この根拠は後述する。YESであれば次に進むが、NOであれば、不合格品扱いとする。

[0021]

ST05:Feの含有量が300ppm以下であるか否かを調べる。この根拠は後述する。YESであれば次に進むが、NOであれば、不合格品扱いとする。

[0022]

ST06:以上の検査をクリアーした箔についてのみ、電極物質をシート状にして接着などにより貼り付ける。

- ST07:セパレータと共に捲回する。
- ST08:容器に収納する。
- ST09:封止板を取付ける。
- ST10:電解液を注入する。
- 以上で、図1に示す円筒型電気二重層コンデンサを得ることができる。

$[0\ 0\ 2\ 3]$

なお、ST04~ST05は、順序を入れ替えることは差し支えない。

【実施例】

[0024]

本発明に係る実施例を次に説明する。比較実験のために20個のサンプルを造る。

- 1. サンプルの材料:
- 1-1. 集電箔:
- 1-1-1. アルミニウム箔 (原料箔)
- 99.8%以下の普通純度のアルミニウム箔として、表1に示す成分の原料箔を準備した。

[0025]

【表1】

	成分 (ppm)					(%)
	Cu	Ni	Zn	Sn	Fe	AI
実施例 1	1 5	_	3	_	3 3 5	99.647
実施例 2	2 3	_	2	_	3 2 6	99.649
実施例3	1 3	1 1	2	_	3 4 2	99.632
実施例 4	1 3	1 7	2	_	3 4 8	99.620
実施例 5	9	-	1 3	_	3 3 1	99.647
実施例 6	1 1	_	1 8	_	3 4 1	99.630
実施例 7	1 1	_	2	1 4	3 1 2	99.661
実施例8	1 2	_	2	1 9	3 4 1	99.626
実施例 9	1 3	_	3	_	3 3 1	99.653
実施例10	1 3	_	3	_	3 4 1	99.643
比較例 1	3 2		2	_	3 4 3	99.623
比較例 2	4 3	_	2	_	3 1 2	99.643
比較例3	1 3	2 2	3	_	3 4 6	99,616
比較例 4	9	4 1	3	_	3 4 3	99.604
比較例 5	9	_	2 1	_	3 3 3	99.637
比較例 6	8	_	3 7	_	3 4 4	99.611
比較例7	1 0		2	4 3	3 4 5	99.600
比較例8	9	_	2	5 6	3 4 9	99.584
比較例 9	1 1	_	2	_	4 7 6	99.511
比較例10	1 2	_	2		5 9 3	99.393

[0026]

すなわち原料箔は、数ppm〜数+ppmのCu、Ni、Zn又はSnを含み、300〜500ppmのFeを含み、アルミニウムの純度が99.5〜99.7%の箔である。 【0027】

1-1-1. 実施例1~10及び比較例1~10に共通する前処理:

50 \mathbb{C} に加熱された 5%塩酸に原料アルミニウム箔を、浸漬し、電解電流密度 0.25 A / c m 2、電気量 3 5 A · m i n / d m 2 とした 5 0 H z 交流電流により表面をエッチングした。

エッチング槽から取出した箔を、50 Cに加温されたpH1の酸性水溶液で1分間洗浄処理を行い、さらに180 Cの温風で乾燥した。

[0028]

1-1-2. 後処理及び測定:

実施例 $1 \sim 10$ 並びに比較例 $1 \sim 10$ は、前記乾燥が終了した直後に、上述した要領で箔の成分を分析した。その結果を表2に示す。

[0029]

【表2】

	成分 (ppm)						
	Cu	Ni	Zn	Sn	Fe		
実施例 1	8.5	_	0.9	_	2 7 5		
実施例 2	10.0	_	1. 1	_	268		
実施例3	7.8	4.5	0.8	_	288		
実施例 4	8.3	9.8	0.9	_	294		
実施例 5	6. 5	_	7.4	_	263		
実施例 6	7. 3	_	10.0	_	259		
実施例7	8. 1	_	0.8	5. 5	2 4 5		
実施例8	8. 6	_	0.9	9. 7	268		
実施例 9	9. 3	_	1.0	_	274		
実施例10	7. 1	_	1. 0	_	289		
比較例 1	15.3	_	0.9	_	289		
比較例 2	22.4	_	0.7	_	2 4 6		
比較例3	7.6	18.3	1.0	_	284		
比較例4	6.9	25.9	1. 0	_	2 7 8		
比較例 5	5. 2	-	1 2 . 8	•	256		
比較例 6	4.8	_	19.8	_	268		
比較例7	6.3	<u> </u>	0.9	16.6	264		
比較例8	5.3	_	0.9	27.3	279		
比較例 9	6.6	_	0.6		3 5 6		
比較例10	7. 2	_	0.3		4 8 1		

[0030]

表1に比較して、この表2では、Cu、Ni、Zn、Fe の全てにおいて含有量が減少した。この理由は、箔の表面からエッチング液中に合金元素が溶解するときに、母材のアルミニウムに比較して、Cu、Ni、Zn、Fe がより多く溶解し、結果として母材に対してCu、Ni、Zn、Fe が目減りしたと考えられる。

[0031]

1-2. 電極物質:

活性炭90重量部、黒鉛粉末5重量部及び四フッ化エチレン5重量部を混合し、混練し、成形し、圧延することで、厚さ145 μ m×幅100mm×長さ1200mmのシート状電極物質を造る。

1-3.接着剤:

PVA (ポリビニルアルコール)、黒鉛及び不定形炭素からなる導電性接着剤【0032】

1-4. セパレータ:

人造絹糸セパレータ。厚さ75μm×幅105mmの多孔性フィルム。

1-5. 容器:

径が40mmで高さが130mmの容器

1-6. 電解液:

有機系電解液としてのTEMA・BF4/PC。なお、TEMA・BF4はトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボーレート、PCはプロピレンカーボネートである。

[0033]

2. サンプルの造り方:

上記集電箔の両面に、上記接着剤を用いて電極物質を貼り付ける。上記セパレータとともに捲回して、容器に収め、電解液を注入することで、円筒型電気二重層コンデンサを造る。比較実験に供するために20種類のサンプルを造る。

[0034]

3. 追加測定

前記成分分析の他に、以下の測定を行う。

3-1. 電圧維持率の測定:

図1の正負極端子16、17に2.5 Vを印加して、6 h r の定圧充電を行う。6 h r 経過したら正負極端子16、17 から給電ケーブルを外し、直ちに電圧V1 を測定する。25 \mathbb{C} の雰囲気中で72 h r 放置して自然放電をさせる。72 h r 経過したら残存電圧V2 を測定する。

そして、 $100 \times (V1-V2) / V1$ の計算式により「電圧維持率」を求める。それを表3に示す。

[0035]

【表3】

	成分(ppm)					(%)
	Cu	Ni	Zn	Sn	Fe	電圧維持率
実施例 1	8.5	_	0.9	_	2 7 5	92.9
実施例 2	10.0	_	1. 1	_	268	93.2
実施例3	7.8	4. 5	0.8	_	288	93.5
実施例 4	8.3	9.8	0.9	_	294	92.8
実施例 5	6.5	_	7.4	_	263	93.1
実施例 6	7. 3	_	10.0	_	259	92.9
実施例 7	8. 1	_	0.8	5. 5	2 4 5	93.2
実施例8	8.6	_	0.9	9. 7	268	93.5
実施例 9	9. 3	1	1.0	_	274	93.8
実施例10	7. 1		1. 0	_	289	92.9
比較例 1	15.3	_	0.9	_	289	65.3
比較例 2	22.4	-	0.7	-	2 4 6	45.8
比較例3	7.6	18.3	1. 0	_	284	45.1
比較例 4	6.9	25.9	1. 0	_	2 7 8	41.3
比較例 5	5. 2	_	12.8	_	2 5 6	5 5 . 4
比較例 6	4.8	_	19.8	_	268	35.8
比較例7	6. 3	_	0.9	16.6	2 6 4	5 9 . 3
比較例8	5. 3	_	0.9	27.3	2 7 9	44.2
比較例 9	6.6	_	0.6	_	3 5 6	86.3
比較例10	7. 2		0.3	_	481	70.1

[0036]

表3は、比較検討が容易になる様に、表2の右に電圧維持率の欄を加えた。

実施例 $1\sim10$ は、電圧維持率が全て 92%以上であり、結果は良好であった。これに対して、比較例 $1\sim10$ は電圧維持率が 70%又はそれ以下である。これは比較例 $1\sim10$ ではコンデンサの内部でショート現象が発生し、そのために蓄電エネルギーが消耗したと考えられる。

[0037]

そこで、表 3 を詳細に検討すると、比較例 1 、 2 は C u が 1 5 p p m以上であり、実施例及び他の比較例が 1 0 p p m以下であることから、C u が過剰であり、これが電圧維持率を低下させた要因であると考えられる。

[0038]

同様に、比較例 3 、 4 は N i が 1 8 p p m 以上であり、実施例 3 、 4 が 1 0 p p m 以下であることから、 N i が過剰であり、これが電圧維持率を低下させた要因であると考えられる。

[0039]

比較例 5 、 6 は Z n が 1 2 p p m以上であり、実施例及び他の比較例が 1 0 p p m以下であることから、 Z n が過剰であり、これが電圧維持率を低下させた要因であると考えられる。

[0040]

比較例7、8はSnが16ppm以上であり、実施例7、8が10ppm以下であることから、Snが過剰であり、これが電圧維持率を低下させた要因であると考えられる。

[0041]

比較例 9、10 は F e が 3 5 0 p p m以上であり、実施例及び他の比較例が 3 0 0 p p m以下であることから、F e が過剰であり、これが電圧維持率を低下させた要因であると考えられる。

[0042]

以上のことから、電極物質を貼り付ける直前に計測したCu、Ni、Zn、Snの含有量が、いずれも10pm以下であり、且つ電極物質を貼り付ける直前に計測したFeの含有量が、300pm以下であれは、ショートの発生を抑えることができ、高い電圧維持率が得られると言える。

[0043]

尚、本発明は円筒型コンデンサの他、平板型コンデンサにも適用できるため、コンデン サの外観的形状は任意である。

【産業上の利用可能性】

[0044]

本発明に係る電気二重層コンデンサは、車載バッテリに好適である。

【図面の簡単な説明】

[0045]

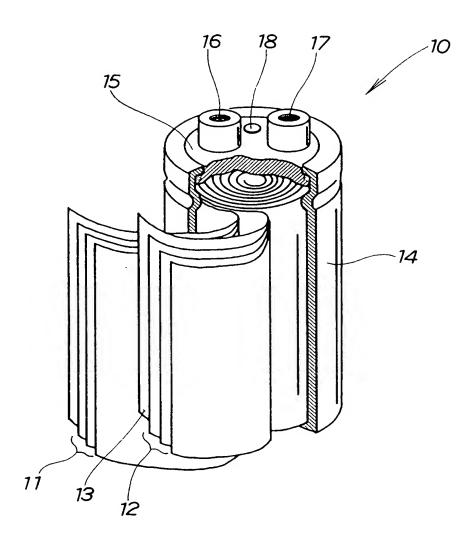
- 【図1】本発明に係る電気二重層コンデンサの斜視図
- 【図2】電気二重層コンデンサの断面拡大図
- 【図3】本発明に係る電気二重層コンデンサの製造フロー、特に集電箔の製造を詳し く説明するフロー図

【符号の説明】

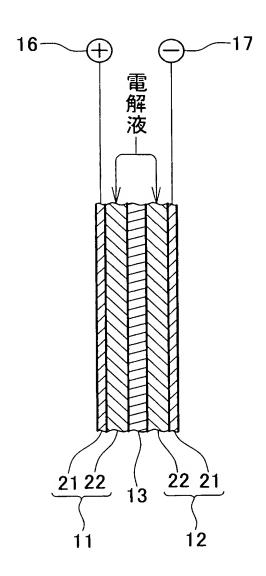
[0046]

10…電気二重層コンデンサ、11…正極電極、12…負極電極、13…セパレータ、21…集電箔(箔)、22…電極物質。

【書類名】図面 【図1】

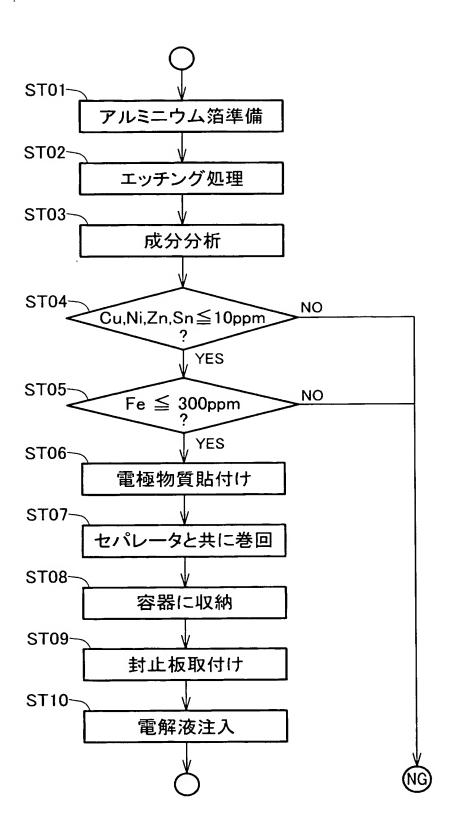


【図2】





【図3】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電気二重層コンデンサにおいて、材料費を低減することができる技術を提供することを課題とする。

【解決手段】 図中のステップST04とST05とで、アルミニウム箔中、Cu、Ni、Zn、Snの含有量がいずれも10ppm以下であり、Feの含有量が300ppm以下であることを確認する。

【効果】 99.8%以下の普通純度のアルミニウム箔の使用が可能となる。

普通純度のアルミニウム箔が使用できれば、電気二重層コンデンサの材料費を下げることができる。あわせて、高純度化するために三相電解法では莫大な電気エネルギーを消費するが、本発明によればそれが不要となり、貴重な地球エネルギー資源の節約を達成することができる。

【選択図】

図 3



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-343835

受付番号 50301633842

書類名 特許願

担当官 小野寺 光子 1721

作成日 平成15年10月 9日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000228578

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100067356

【住所又は居所】 東京都港区赤坂一丁目1番12号 明産溜池ビル

8階 下田・田宮特許事務所

【氏名又は名称】 下田 容一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100094020

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目1番12号 明産溜池ビル

8階 下田・田宮特許事務所

【氏名又は名称】 田宮 寛祉



特願2003-343835

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社



特願2003-343835

出願人履歴情報

識別番号

[000228578]

1. 変更年月日

1990年 8月 3日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

氏 名

日本ケミコン株式会社